Theil in chromsaures Queckſilber umwandeln wird, wenn dem Silber Chlorid beigemiſcht geweſen wäre.

Ueber ein neues, durch eine theilweiſe Zerſetzung des Queckſilberchlorids erhaltenes Salz;

von

R. Phillips *).

Obwohl einige Chloride, z. B. die von Antimon und Wismuth, wenn ſie mit Waſſer gemiſcht werden, durch ihre Zerſetzung uns Beweiſe liefern, für die Bildung von Salzſäure und Metalloxyd, ſo iſt doch dieſe Annahme in manchen Fällen mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, beſonders wenn die Baſen der Chloride nur eine geringe Verwandſchaft zum Sauerſtoff haben, wie dies bei dem Gold und dem Queckſilber der Fall iſt.

In Betreff des Queckſilberchlorids ſchien es mir, daß, wenn es nicht durch Auflöſung und Zerſetzung des Waſſers zu ſalzſaurem Queckſilberoxyd wird, der Ueberſchuß von Chlor die vegetabiliſchen Farben zerſtören müßte; aber dies iſt ſo wenig der Fall, daß Lackmuspapier durch die Auflöſung eben ſo geröthet wird, als durch jedes andere ſaure Salz. Es fiel mir auch ein, daß, wenn das Salz als Chlorid in der Auflöſung bleibe, wir vielleicht daſſelbe in dieſem Zuſtande durch Entziehen der Hälfte des Chlors zu Chloridul, Kalomel, reduciren könnten, durch Zuſatz von Queckſilber, wie dieſes auf trocknem Wege geſchieht.

Es iſt zwar bekannt, daß Kali, Natron und Kalkwaſſer aus einer Löſung von Aetzſublimat Queckſilberoxyd nie-

---

*) The philosophical Magazine and Annals of Philos. VII. Vol. 129.

derschlagen; aber da die Wirkung der kohlensauren Alkalien in vielen Fällen von der der ätzenden Alkalien verschieden ist und da erstere einige saure Salze zersetzen, ohne ihre Basen in kohlensaure Salze zu verwandeln, so setzte ich kohlensauren Kalk zu einer Auflösung von Aetzsublimat und erhitzte die Mischung. Zu meinem Erstaunen wurde bald ein dunkelgefärbter Niederschlag gebildet und ich glaubte anfangs, daß nicht nur ein Theil Chlor abgeschieden sey, sondern daß auch der kohlensaure Kalk die Niederschlagung des Queckſilberoxyduls veranlasse, indem er seine Wirkung auf das gebildete Chlorür ausgedehnt habe.

Bei näherer Untersuchung fand ich, daß die vorgegangene Veränderung ganz verschieden von der war, welche ich mir vorgestellt hatte. Der Niederschlag war kryſtalliniſch, außerordentlich schwer und von so dunkler Farbe, daß die größern Kryſtalle fast schwarz erschienen. Er war sogar in heißem Wasser schwer löslich und im kalten fast unlöslich, so daß die heiße Lösung beim Erkalten Kryſtalle absetzte. Er war in Säuren leicht auflöslich und die eſſigsaure Auflösung lieferte bei Zusatz von Kali Queckſilberoxyd, und Chlorſilber bei Zusatz von salpetersaurem Silber.

Um zu sehen, ob das Ganze einer gegebenen Menge Aetzsublimat durch kohlensauren Kalk zersetzt werden könne, kochte ich gleiche Gewichtstheile dieser Subſtanzen lange Zeit mit Wasser; als ich der Flüſſigkeit Kali zusetzte, erhielt ich einen reichlichen Niederschlag von Queckſilberoxyd ein Beweis, daß ein Theil des Queckſilbersalzes unzersetzt blieb, obgleich das kohlensaure Salz Kalk genug enthielt, um beinah dreimal so viel Salzsäure sättigen zu können, als die Säure des Sublimats liefern konnte. Es scheint daher, daß eine Gegenreaktion statt findet, so lange als der gebildete salzsaure Kalk in der Flüſſigkeit bleibt, welche die vollkommene Zersetzung verhindert, gerade wie

die Gegenwart des schwefelsauren Kalis die vollständige Zersetzung des schwefelsauren Baryts hindert, wenn dieser in einer Auflösung von kohlensaurem Kali gekocht wird. Ich fand auch, daß die Auflösung beim Abdampfen ein krystallinisches zerfließliches Salz lieferte, welches aus salzsaurem Kalk und Queckſilber zuſammengeſetzt war, in welchen Verhältniſſen habe ich noch nicht durch Verſuche beſtimmt, obſchon ſie ſich aus der Natur des gebildeten dunkelgefärbten Salzes leicht folgern laſſen.

Um die Natur des durch den kohlenſauren Kalk gebildeten Salzes zu unterſuchen und zu ſehen, ob es etwas Waſſer enthalte, wurde ein Theil, welcher gelind getrocknet war, in eine Glasröhre gebracht und im Kochſalzwaſſerbade erhitzt. Es wurde keine Feuchtigkeit bemerkt; das Salz erlitt dem Anſchein nach keine Veränderung und verlor nichts am Gewicht. Es enthält demnach kein Kryſtalliſationswaſſer. Bei höherer Temperatur lieferte es Waſſer und ätzenden Sublimat und nachher Queckſilber und Kalomel. Die Menge des von dem Salze zu liefernden Silberchlorides wurde durch Auflöſung von 100 Gran des Salzes in Eſſigſäure beſtimmt; ſalpeterſaure Silberlöſung gab darin einen Niederſchlag von 27,5 Gran, welcher beim Wiederholen des Verſuchs 28 Gran wog, ſo daß im Mittel 27,75 Silberchlorid erhalten wurden, welche 7 Granen Salzſäure gleichkommen.

100 Gran des Salzes wurden mit Kalilöſung gekocht; es wurde Queckſilberoxyd dadurch abgeſchieden, welches nach dem Trocknen 93,5 Gran wog. Das Salz iſt demnach zuſammengeſetzt aus: Salzſäure 7 Gran.

Queckſilberoxyd 93,5 —

100,5.

Wenn wir dieſes Salz als ein Dipermuriat des Queckſilbers betrachten, ſo muß es beſtehen aus:

Einem Atom Salzſäure	37 oder	7,8.
Zwei Atom Queckſilberoxyd	432 —	92,2.
	409	100,0.

Man wird bemerken, daß der Sauerſtoff in dem Queckſilberoxyd 4 Atomen beträgt, während die Salzſäure nur ein Atom Waſſerſtoff enthält. Da dies nun kein zur Waſſerbildung erforderliches Verhältniß iſt, ſo halte ich es für erwieſen, daß das fragliche Salz ein waſſerleeres ſalzſaures Salz und kein Chlorid iſt. In dieſer Meinung bin ich durch eine Bemerkung von Dr. Thomſon über das ſalzſaure Gold beſtätigt worden, welche ich erſt ſah, als ich hinſichtlich des fraglichen Salzes zu einem ähnlichen Schluß gelangt war. In den Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. XI. p. 28. erwähnt Dr. Thomſon eines ſalzſauren Goldes, welches zuſammengeſetzt war aus:

Zwei Atomen Salzſäure	9,25.
Einem Atom Goldoxyd	28,0.
Fünf Atomen Waſſer	5,625.
	42,875.

Er bemerkt auch, daß Berzelius kürzlich behauptet habe, daß Salzſäure mit den Metalloxyden keine Verbindung eingehen könne; daß folglich keine ſalzſauren Salze beſtänden, ſondern nur Chloride oder Verbindungen von Chlor und Metall, mit einer gewiſſen Menge Waſſer verbunden.

Aber ſehr ſchwer wird es ſeyn, bemerkt Dr. Thomſon weiter, dieſe Theorie auf das ſalzſaure Gold anzuwenden. Wenn dieſes Salz ein Chlorid wäre, ſo iſt es nach den Verſuchen bewieſen, daß es zuſammengeſetzt ſeyn muß aus:

Zwei Atomen	Chlor	9
Einem Atom	Gold	25
		34

In Betreff des in derselben Abhandlung erwähnten Permuriats von Zinn, sagt Dr. Thomson, daß nicht nur der Sauerstoff und Wasserstoff, welche dasselbe enthält, kein Wasser bilden könnten, sondern daß auch, wenn man dasselbe als ein Chlorid ansehen wollte, kein Grund angegeben werden kann, warum das Zinn durch ein Alkali eher im Zustande des Oxyds als in dem des Oxyduls niedergeschlagen würde. Dasselbe ist auch der Fall bei dem eben beschriebenen Dipermuriat des Queckſilber. Wir können es nicht als ein Chlorid ansehen, denn es enthält drei Atomen mehr Sauerstoff als erforderlich, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden. Ich glaube daher, daß der ätzende Sublimat in der Auflösung als Queckſilber-Dipermuriat enthalten ist, welches sogleich durch Zersetzung zweier Atome Wasser gebildet wird. Man sollte glauben, daß aus einer bereits bestehenden Auflösung eines Dipermuriats durch Einwirkung eines Alkalis basische Salze gebildet würden; aber es scheint, daß das Alkali weder eine Zersetzung des Wassers veranlassen, noch den zur Bildung des Oxyds nöthigen Sauerstoff liefern könne.

Schließlich will ich noch einiger Umstände hinsichtlich der Bereitung der neuen Verbindung erwähnen. Es ist bekannt, daß wenn nur eine kleine Menge Kalkwasser und Kalilösung zu einer Lösung von ätzendem Sublimat gesetzt wird, ein röthlichbrauner Niederschlag entsteht, welcher bei einem Ueberschuß des Fällungsmittels eine gelbe Farbe annimmt.

Ich versuchte das Dipermuriat durch Zersetzung einer Aetzsublimatlösung sowohl mit kohlensaurem Natron als

auch mit Kalkwasser zu bilden, indem ich von jedem eine solche Menge anwandte, daß die erforderliche Menge Salzsäure abgeschieden werden konnte. Die in beiden Fällen erhaltenen Niederschläge waren röthlichbraun, durchaus nicht krystallinisch, aber weniger dicht als das Dipermuriat und enthielten kaum 6,5 p. C. Salzsäure. Hiernach zweifele ich nicht daran, daß diese beiden Produkte Gemenge vom Dipermuriat des Queckſilbers mit Queckſilberoxyd waren.

Die Farbe, Dichtigkeit und das krystallinische Ansehn des Dipermuriats des Queckſilbers hängen von der Bereitungsart ab. Wenn fester kohlensaurer Kalk, wie z. B. isländischer Spath, in eine Lösung von Aetzsublimat gebracht wird, so sind Monate erforderlich, um auch nur einige Krystalle dieses Salzes zu erhalten; diese sind fast schwarz und hängen dem kohlensaurem Salze fest an; gepulverter Marmor wirkt, ohne Anwendung von Hitze, schneller. Auf diese Weise habe ich die regelmäßigsten Krystalle erhalten, welche durch Schlemmen von allem beigemischten kohlensaurem Salze getrennt werden können; einige davon waren groß genug, um rhombische Flächen an ihnen bemerken zu können. Frisch niedergeschlagener kohlensaurer Kalk wirkt schneller als gepulverter Marmor, aber die Einwirkung geht auch langsam vor sich, wenn keine Hitze angewendet wird. Indessen ist es auch schwierig, das Dipermuriat von kohlensaurem Kalke rein zu erhalten, die Farbe ist dann heller und die Krystalle sind kleiner als die durch langsame Einwirkung erhaltenen.

Durch folgendes Verfahren erhielt ich das Dipermuriat frei von allen Beimischungen: ich löste ein Atom = 272 Gr. Quckſilberchlorid in Wasser auf, erhitzte die Lösung und setzte 648 Gr. = 3 Atomen Queckſilberoxyd zu, welches letztere durch Zersetzung des salpetersauren Oxyds

durch Hitze, oder durch Zersetzung des Aetzsublimats durch Kali erhalten werden kann; letzteres ziehe ich aber wegen seiner feinern Zertheilung vor. Wenn die Mischung gekocht wird, so bildet sich bald ein schwarzer Niederschlag und fast das Ganze wird in Dipermuriat verwandelt; ein kleiner Theil des ätzenden Sublimats, ohngefähr 6 Gran Queckſilberoxyd liefernd, bleibt unzersetzt, und es bleibt dennoch eine demselben entsprechende Menge Oxyd in dem gebildeten Dipermuriat vertheilt; welches aber leicht abgeschieden werden kann, wenn der Niederschlag mit ohngefähr 100 Gr. verdünnter Salzsäure gekocht wird. Das so erhaltene Dipermuriat ist vollkommen schwarz, dicht, krystallinisch und häufig sehr glänzend. Ein dem vorigen im Ansehn fast gleiches Salz kann man auch erhalten, wenn man Queckſilberoxyd in Salzsäure kocht, deren Menge nicht groß genug ist, um dasselbe in Aetzsublimat zu verwandeln.

Während des Drucks obiger Abhandlung bemerkte ich, daß Gay-Luſſac in seinen Vorlesungen (Vol. 1. Lecture 17.) eines Subchlorids des Queckſilbers erwähnt, welches gebildet wird, wenn man Chlorid mit Oxyd mischt und bei einigen andern Prozessen. Er fügt jedoch hinzu, daß dieses noch nicht analysirt worden sey. Wegen letzt erwähnten Umstandes und auch wegen einiger in meiner Mittheilung sich darbietenden allgemeinen Ansichten habe ich dieselbe nicht unterdrückt, obgleich sie weniger Neues enthält, als ich anfangs glaubte.